

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-277582

(43)Date of publication of application : 15.11.1988

---

(51)Int.Cl.

C04B 38/00

---

(21)Application number : 62-112717

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 08.05.1987

(72)Inventor : SAEGUSA KUNIO  
FUJITA HIROYUKI  
KADOKURA HIDEKIMI

---

## (54) PRODUCTION OF POROUS LEAFLETS

### (57)Abstract:

PURPOSE: To enable simple production of the title substance which is used in slow releasing agents for perfume or external use medicines, by dissolving a specific substance in a solution, forming leaf flakes from the solution and removing the specific substance from the leaves.

CONSTITUTION: (A) A solution or dispersion of (a) a substance for making leaf flakes such as metal oxide or hydroxide in (b) a solvent such as water or butanol (silica sol or the like) is combined with (B) at least one selected from (c) substances which are removable from the leaf flakes and soluble in the solution A or (d) substances which are removable from the leaf flakes and insoluble in the solution A with particle sizes of less than 5 $\mu$  (polyethylene glycol or fine particles of silica) to form a solution or dispersion for making leaf flakes. leaf flakes are formed from the solution and component B is removed, e.g., by heating at 300W1,000° C or dissolving with an acid or alkali. Leaf flakes of 0.1W5 $\mu$ m average thickness, 1W500 $\mu$ m and 3W100 aspect ratio are obtained.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**BEST AVAILABLE COPY**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-277582

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 04 B 38/00

識別記号

3 0 3

庁内整理番号

Z-8618-4G

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 多孔質薄片状物質の製造法

⑯ 特 願 昭62-112717

⑰ 出 願 昭62(1987)5月8日

⑱ 発 明 者 三 枝 邦 夫 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内  
⑱ 発 明 者 藤 田 宥 之 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内  
⑱ 発 明 者 門 倉 秀 公 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内  
⑲ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地  
⑳ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 潤 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

多孔質薄片状物質の製造法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 薄片を形成する物質の溶液または分散液中に、薄片形成後薄片より除去可能でかつ該溶液または該分散液に可溶な物質か、或いは薄片形成後薄片より除去可能でかつ粒子径が $5\mu$ 以下で該溶液または分散液に不溶な物質の少なくとも1種を溶解または分散し薄片化原液とし、該原液を用いて薄片を形成した後、該薄片より除去可能な物質を除去することを特徴とする多孔質薄片状物質の製造法。
- (2) 薄片を形成する物質が金属酸化物または金属水酸化物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の多孔質薄片状物質の製造法。
- (3) 製造される多孔質薄片状物質の平均の厚みが $0.1\sim 5\mu$ 、平均の大きさが $1\sim 500\mu$ であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の多孔質薄片状物質の製造法。

- (4) 除去可能な物質が有機高分子物質であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の多孔質薄片状物質の製造法。

- (5) 除去可能な物質が酸或いはアルカリに可溶な金属、金属酸化物、金属水酸化物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の多孔質薄片状物質の製造法。

- (6) 製造される多孔質薄片状物質の気孔の直径が $0.01\sim 2.5\mu$ であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の多孔質薄片状物質の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、内部及び表面に気孔を有することを特徴とする多孔質薄片状物質の製造法に関する。

## (従来の技術)

従来より多孔質無機物質を製造する方法は、種々知られている。

例えば、セラミック原料を混合したポリウレ

タン発泡体を焼成してポリウレタンを除去するとともに、セラミック原料を焼結させて多孔質体のセラミック焼成体を得る方法。(特公昭54-12927号公報、特開昭 60-195073号公報)

またセラミック薄膜に高速荷電粒子を照射することによって、飛跡孔を形成し、次いで化学エッチングを施すことによって多孔質セラミック薄膜を製造する方法が知られている。(特開昭 60-239375号公報)

#### (発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、ポリウレタン発泡体を用いる方法の場合には得られる孔の大きさは、数百 $\mu$ 〜数mmであり、大きさが10 $\mu$ 程度の薄片への開孔方法を教示するものではない。

また、前述のセラミック薄膜に高速荷電粒子を照射し飛跡孔を形成する方法は、微細な孔を作ることができるが、装置が大掛かりであり、しかも薄片のように必ずしも一定の向きに並んでいないものを処理することは殆ど不可能である。

本発明の実施にあたり、薄片を形成する物質の溶液または分散液を形成するためにもちいる溶媒としては、常温で液体であればよく、このようなものの例としては水；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アミルアルコール、セチルアルコール等のアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、オクタン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸、プロピオン酸、イソステアリン酸等のカルボン酸類；酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類等があげられる。

本発明の実施にあたり、薄片を形成する物質としては、それ自体が液状である金属化合物、適当な溶媒に溶解している金属化合物の溶液、金属化合物ゾルから選ばれる。

このように従来、多孔質の無機成形体及び無機薄膜については知られていたが、多孔質の無機薄片の製造方法については全く知られていなかった。

かかる事情下に鑑み本発明者等は微細な気孔を有する多孔質薄片の廉価で容易な製造法を見出すべく鋭意検討した結果本発明を完成するに至った。

#### (問題点を解決するための手段)

すなわち本発明は、薄片を形成する物質の溶液または分散液中に薄片形成後薄片より除去可能でかつ該溶液または該分散液に可溶な物質か、或いは薄片形成後薄片より除去可能でかつ粒子径が5 $\mu$ 以下で該溶液または分散液に不溶な物質の少なくとも1種を溶解または分散し薄片化原液とし、該原液を用いて薄片を形成した後、該薄片より除去可能な物質を除去することを特徴とする多孔質薄片状物質の製造法を提供するにある。

以下に本発明を更に詳細に述べる。

詳しくは、一般式 $MX_nO_m$ (式中、Mは金属元素、Xはアルキル基、アルコキシ基、アシロキシ基、水酸基またはハロゲンより選ばれた1種または2種以上、Oは酸素、n、mは整数で $n+2m$ =金属元素の価数である。)で示される金属化合物またはこれらのポリマー自身またはその溶液であり、他の一つは金属酸化物、金属水酸化物、金属硫化物、金属硫酸塩、有機金属ポリマー等のゾル等である。

本発明の金属化合物の金属としては、2価以上の金属、好ましくは周期表Ⅲb、ⅣaまたはⅣb族に属する金属、更に具体的には、アルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズより選ばれた1種または2種以上の金属が用いられる。

本発明の金属化合物のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、ペンチル基、ラウリル基等；アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基等；アシロキシ基としては、アセ

トキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチルオキシ基等が挙げられる。

このような金属化合物としては、モノエチルジエトキシアルミニウム、モノメチルジブトキシアルミニウム、モノエチルジペントキシアルミニウム、ジメチルモノメトキシアルミニウム、ジイソプロピルモノエトキシアルミニウム、ジメチルモノイソプロポキシアルミニウム、ジエチルモノペントキシアルミニウム等のアルキルアルコキシアルミニウム類；トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム、トリペントキシアルミニウム等のトリアルコキシアルミニウム類；モノクロルジエトキシアルミニウム、モノクロルジイソプロポキシアルミニウム、モノクロルジペントキシアルミニウム、ジクロルモノメトキシアルミニウム、ジクロルモノブトキシアルミニウム、ジブロムモノメトキシアルミニウム等のハロゲン化アルコキシアルミニウム類；三塩化アルミニウ

ム、三臭化アルミニウム等のハロゲン化アルミニウム類；モノクロルジエチルアルミニウム、モノクロルジイソプロピルアルミニウム、モノクロルジブチルアルミニウム、モノクロルジペンチルアルミニウム、モノブロムジメチルアルミニウム、モノアイオドジエチルアルミニウム、ジクロルモノエチルアルミニウム、ジクロルモノブチルアルミニウム、ジアイオドモノエチルアルミニウム等のハロゲン化アルキルアルミニウム類；モノブチルジアセトキシアルミニウム、モノメチルジプロピオニルオキシアルミニウム、モノイソプロピルジブチルオキシアルミニウム、ジメチルモノアセトキシアルミニウム、ジメチルモノプロピオニルオキシアルミニウム等のアルキルアシロキシアルミニウム類；トリアセトキシアルミニウム、トリプロピオニルオキシアルミニウム、トリブチルオキシアルミニウム、トリペンタノイルオキシアルミニウム等のトリアシロキシアルミニウム類；モノクロルジアセトキシアルミニウム、モノブロムジアセ

トキシアルミニウム、ジクロルモノイソプロピオニルオキシアルミニウム、ジブロムモノアセトキシアルミニウム等のハロゲン化アシロキシアルミニウム類；モノメトキシジアセトキシアルミニウム、モノエトキシジプロピオニルオキシアルミニウム、ジブトキシモノアセトキシアルミニウム、ジエトキシモノブチルオキシアルミニウム等のアルコキシアシロキシアルミニウム類；モノメチルトリメトキシシラン、モノブチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、モノエチルトリペントキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、トリブチルモノメトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリイソプロピルモノエトキシシラン、トリエチルモノペントキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラペントキシシラン等のテトラアルコキシシラン類；モノクロルト

リメトキシシラン、モノクロルトリブトキシシラン、モノブロムトリメトキシシラン、ジクロルジブトキシシラン、ジアイオドジエトキシシラン、トリクロルモノメトキシシラン、トリクロルモノペントキシシラン、トリブロムモノメトキシシラン等のハロゲン化アルコキシシラン類；四塩化ケイ素、四臭化ケイ素等のハロゲン化ケイ素類；モノクロルトリメチルシラン、モノクロルトリペンチルシラン、モノブロムトリメチルシラン、モノアイオドトリエチルシラン、ジクロルジメチルシラン、ジクロルジペンチルシラン、トリクロルモノエチルシラン、トリクロルモノイソプロピルシラン、トリブロムモノメチルシラン等のハロゲン化アルキルシラン類；モノメチルトリアセトキシシラン、モノメチルトリプロピオニルオキシシラン、モノイソプロピルトリブチルオキシシラン、ジエチルジアセトキシシラン、ジエチルジプロピオニルオキシシラン、トリメチルモノアセトキシシラン、トリブチルモノアセトキシシラン、トリエチル

モノブチルオキシシラン等のアルキルアシロキシシラン類；テトラアセトキシシラン、テトラプロピオニルオキシシラン、テトラブチルオキシシラン、テトラペンタノイルオキシシラン等のテトラアシロキシシラン類；モノクロルトリアセトキシシラン、モノクロルトリブチルオキシシラン、モノブロムトリアセトキシシラン、ジクロルジアセトキシシラン、トリクロルモノアセトキシシラン、トリブロムモノアセトキシシラン等のハロゲン化アシロキシシラン類；モノブトキシトリアセトキシシラン、モノエトキシトリプロピオニルオキシシラン、モノイソプロポキシトリブチルオキシシラン、ジエトキシジアセトキシシラン、ジイソプロポキシジブチルオキシシラン、トリブトキシモノアセトキシシラン等のアルコキシアシロキシシラン類；モノメチルトリメトキシシタニウム、モノブチルトリメトキシシタニウム、モノメチルトリエトキシシタニウム、モノエチルトリペントキシシタニウム、ジエチルジメトキシシタニウ

タニウム、モノアイオドトリエチルシタニウム、ジクロルジメチルシタニウム、ジクロルジペンチルシタニウム、トリクロルモノエチルシタニウム、トリクロルモノイソプロビルシタニウム、トリブロムモノメチルシタニウム等のハロゲン化アルキルシタニウム類；モノメチルトリアセトキシシタニウム、モノメチルトリプロピオニルオキシシタニウム、モノイソプロビルトリブチルオキシシタニウム、ジエチルジアセトキシシタニウム、ジエチルジプロピオニルオキシシタニウム、トリメチルモノアセトキシシタニウム、トリブチルモノアセトキシシタニウム、トリエチルモノブチルオキシシタニウム等のアルキルアシロキシシタニウム類；テトラアセトキシシタニウム、テトラプロピオニルオキシシタニウム、テトラブチルオキシシタニウム、テトラペンタノイルオキシシタニウム等のテトラアシロキシシタニウム類；モノクロルトリアセトキシシタニウム、モノクロルトリブチルオキシシタニウム、モノブロムトリアセトキシ

ム、ジイソプロビルシタニウム、トリブチルモノメトキシシタニウム、トリメチルモノエトキシシタニウム、トリイソプロビルモノエトキシシタニウム、トリエチルモノペントキシシタニウム等のアルキルアルコキシシタニウム類；テトラメトキシシタニウム、テトラエトキシシタニウム、テトライソプロポキシシタニウム、テトラブトキシシタニウム、テトラペントキシシタニウム等のテトラアルコキシシタニウム類；モノクロルトリメトキシシタニウム、モノクロルトリブトキシシタニウム、モノブロムトリメトキシシタニウム、ジクロルジブトキシシタニウム、ジアイオドジエトキシシタニウム、トリクロルモノメトキシシタニウム、トリクロルモノペントキシシタニウム、トリブロムモノメトキシシタニウム等のハロゲン化アルコキシシタニウム類；四塩化シタニウム、四臭化シタニウム等のハロゲン化シタニウム類；モノクロルトリメチルシタニウム、モノクロルトリペンチルシタニウム、モノブロムトリメチルシ

タニウム、ジクロルジアセトキシシタニウム、トリクロルモノアセトキシシタニウム、トリブロムモノアセトキシシタニウム等のハロゲン化アシロキシシタニウム類；モノブトキシトリアセトキシシタニウム、モノエトキシトリプロピオニルオキシシタニウム、モノイソプロポキシトリブチルオキシシタニウム、ジエトキシジアセトキシシタニウム、ジイソプロポキシジブチルオキシシタニウム、トリブトキシモノアセトキシシタニウム等のアルコキシアシロキシシタニウム類；モノメチルトリメトキシジルコニウム、モノブチルトリメトキシジルコニウム、モノメチルトリエトキシジルコニウム、モノエチルトリペントキシジルコニウム、ジエチルジメトキシジルコニウム、ジイソプロビルジエトキシジルコニウム、トリブチルモノメトキシジルコニウム、トリメチルモノエトキシジルコニウム、トリイソプロビルモノエトキシジルコニウム、トリエチルモノペントキシジルコニウム等のアルキルアルコキシジルコニウム類；テト

ラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトラペントキシジルコニウム等のテトラアルコキシジルコニウム類；モノクロルトリメトキシジルコニウム、モノクロルトリブトキシジルコニウム、モノブロムトリメトキシジルコニウム、ジクロルジブトキシジルコニウム、ジアイオドジエトキシジルコニウム、トリクロルモノメトキシジルコニウム、トリクロルモノペントキシジルコニウム、トリブロムモノメトキシジルコニウム等のハロゲン化アルコキシジルコニウム類；四塩化ジルコニウム、四臭化ジルコニウム等のハロゲン化ジルコニウム類；モノクロルトリメチルジルコニウム、モノクロルトリベンチルジルコニウム、モノブロムトリメチルジルコニウム、モノアイオドトリエチルジルコニウム、ジクロルジメチルジルコニウム、ジクロルジベンチルジルコニウム、トリクロルモノエチルジルコニウム、トリクロルモノイソプロピルジルコニウム、トリ

ブロムモノメチルジルコニウム等のハロゲン化アルキルジルコニウム類；モノメチルトリアセトキシジルコニウム、モノメチルトリアプロピオニルオキシジルコニウム、モノイソプロピルトリブチルオキシジルコニウム、ジエチルジアセトキシジルコニウム、ジエチルジプロピオニルオキシジルコニウム、トリメチルモノアセトキシジルコニウム、トリブチルモノアセトキシジルコニウム、トリエチルモノブチルオキシジルコニウム等のアルキルアシロキシジルコニウム類；テトラアセトキシジルコニウム、テトラプロピオニルオキシジルコニウム、テトラブチルオキシジルコニウム、テトラペンタノイルオキシジルコニウム等のテトラアシロキシジルコニウム類；モノクロルトリアセトキシジルコニウム、モノクロルトリブチルオキシジルコニウム、モノブロムトリアセトキシジルコニウム、ジクロルジアセトキシジルコニウム、トリクロルモノアセトキシジルコニウム、トリブロムモノアセトキシジルコニウム等のハロゲン

化アシロキシジルコニウム類；モノブトキシトリアセトキシジルコニウム、モノエトキシトリアプロピオニルオキシジルコニウム、モノイソプロポキシトリアブチルオキシジルコニウム、ジエトキシジアセトキシジルコニウム、ジイソプロポキシジブチルオキシジルコニウム、トリブトキシモノアセトキシジルコニウム等のアルコキシアシロキシジルコニウム類、モノメチルトリメトキシスズ、モノブチルトリメトキシスズ、モノメチルトリエトキシスズ、モノエチルトリペントキシスズ、ジエチルジメトキシスズ、ジイソプロピルジエトキシスズ、トリブチルモノメトキシスズ、トリメチルモノエトキシスズ、トリアイソプロピルモノエトキシスズ、トリエチルモノペントキシスズ等のアルキルアルコキシスズ類；テトラメトキシスズ、テトラエトキシスズ、テトライソプロポキシスズ、テトラブトキシスズ、テトラペントキシスズ等のテトラアルコキシスズ類；モノクロルトリメトキシスズ、モノクロルトリブトキシスズ、モノブロムトリ

メトキシスズ、ジクロルジブトキシスズ、ジアイオドジエトキシスズ、トリクロルモノメトキシスズ、トリクロルモノペントキシスズ、トリブロムモノメトキシスズ等のハロゲン化アルコキシスズ類；四塩化スズ、四臭化スズ等のハロゲン化スズ類；モノクロルトリメチルスズ、モノクロルトリベンチルスズ、モノブロムトリメチルスズ、モノアイオドトリエチルスズ、ジクロルジメチルスズ、ジクロルジベンチルスズ、トリクロルモノエチルスズ、トリクロルモノイソプロピルスズ、トリブロムモノメチルスズ等のハロゲン化アルキルスズ類；モノメチルトリアセトキシスズ、モノメチルトリアプロピオニルオキシスズ、モノイソプロピルトリブチルオキシスズ、ジエチルジアセトキシスズ、ジエチルジプロピオニルオキシスズ、トリメチルモノアセトキシスズ、トリブチルモノアセトキシスズ、トリエチルモノブチルオキシスズ等のアルキルアシロキシスズ類；テトラアセトキシスズ、テトラプロピオニルオキシスズ、テトラブ

チリルオキシスズ、テトラペンタノイルオキシスズ等のテトラアシロキシスズ類；モノクロルトリアセトキシスズ、モノクロルトリブトチリルオキシスズ、モノブロムトリアセトキシスズ、ジクロルジアセトキシスズ、トリクロルモノアセトキシスズ、トリブロムモノアセトキシスズ等のハロゲン化アシロキシスズ類；モノブトキシトリアセトキシスズ、モノエトキシトリプロピオニルオキシスズ、モノイソプロポキシトリブチリルオキシスズ、ジエトキシジアセトキシスズ、ジイソプロポキシジブチリルオキシスズ、トリブトキシモノアセトキシスズ等のアルコキシアシロキシスズ類及びこれらの混合物が挙げられる。

また、これら金属化合物のポリマーは、金属化合物に水とかカルボン酸を反応させることによって得られる。

この時必要に応じて塩酸、硫酸、苛性ソーダ、アンモニア等を触媒として用いてもよい。

ポリマーの例としては、ポリエトキシアルミ

ノキサン、ポリ（アセトキシブトキシ）シロキサン、ポリイソプロポキシチタノキサン、ポリ（ブチルーエトキシ）ジルコノキサン、ポリ（オクチルークロル）スタノキサン等のポリメタロキサンが挙げられる。

このような金属化合物またはポリマーは常温で液状または固体である。

使用時には液体でなければならないので、固体の場合には加熱融解させるとか、適当な溶媒に溶解させて用いる。

また、常温で液体の場合でも適当な温度の調節の為に溶媒に溶解して用いても良い。

使用する溶媒は、金属化合物の種類によって異なるが、メタノール、エタノール等のアルコール類、ヘキサン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン等のケトン類、水及びこれらの混合系が好適に用いうる。

金属化合物溶液からなる原液中の金属化合物の濃度は金属化合物の種類によっても異なり、

特に制限されるものではないが、あまりに希薄すぎると飛散させる溶媒が多くなり、経済的でない。

一方、濃厚すぎると作業性が低下することもあるので、一般的には2～80重量%程度で用いられる。

金属化合物ゾルについては、適当な分散媒中でゾルとなる金属化合物であればなんでもよいが、例えば金属酸化物、金属水酸化物、金属硫化物、あるいは金属塩化物、金属硫酸塩等の金属塩、有機金属ポリマー等が挙げられる。

該金属化合物の金属としては、2価以上の金属、好ましくは周期表Ⅲb、ⅣaまたはⅣb族に属する金属、更に好ましくは、アルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズより選ばれた1種または2種以上の金属が用いられる。

具体的には、アルミナ、水酸化アルミニウム、硫化アルミニウム、塩化アルミニウム、オキシ塩化アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム、

ポリ塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、シュウ酸アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシドのポリマーのようなアルミニウムアルコキシド類のポリマー、トリエチルアルミニウムのポリマーのようなアルキルアルミニウム類のポリマー等のアルミニウム化合物、シリカ、オキシ塩化ケイ素、酢酸ケイ素、シュウ酸ケイ素、テトラエチルシリケートのポリマーのようなアルコキシシラン類のポリマー、ジメチルジクロルシランのポリマーのようなアルキルクロルシラン類のポリマー等のケイ素化合物、チタニア、水酸化チタニウム、硫化チタニウム、オキシ塩化チタニウム、硫酸チタニウム、酢酸チタニウム、シュウ酸チタニウム、チタニウムイソプロポキシドのポリマーのようなチタニウムアルコキシド類のポリマー、チタニウムアセチルアセトナート等のチタニウム化合物、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、硫化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、

シュウ酸ジルコニウム、ジルコニウムイソプロポキシドのポリマーのようなジルコニウムアルコキシド類のポリマー、ジルコニウムアセチルアセトナート等のジルコニウム化合物、酸化スズ、水酸化スズ、硫化スズ、塩化スズ、オキシ塩化スズ、塩基性塩化スズ、硫酸スズ、酢酸スズ、シュウ酸スズ、スズイソプロポキシドのポリマーのようなスズアルコキシド類のポリマー、モノオクチルトリブトキシスズのポリマーのようなアルキルアルコキシスズ類のポリマー等のスズ化合物等が挙げられる。

このような金属化合物は常温で液状または固体である。

使用時には液状ゾルでなければならないので、水、有機溶媒等の適当な分散媒に分散させる。

使用する分散媒は、金属化合物の種類によって異なるが、水；メタノール、エタノール等のアルコール類；ヘキサン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；アセトン等のケトン

が知られている。

またアルミナゾルを調製する時には、酢酸アルミニウムのような加水分解性の化合物を加熱等の手段により加水分解することによってゾル化する方法等が良く知られている。（新しい工業材料の科学、シリカとアルミナ（コロイド製品）59頁～127頁、化学便覧応用編（改訂3版）、132頁日本化学会編）。

更に特殊なゾルにしたい場合は、上述の文献等に記述されている公知の方法によって、調整することも可能である。

またゾルの安定化のために、適当なpH調整剤、たとえば少量の塩酸や苛性ソーダ等と添加すると効果がある。

薄片中に溶解または分散する物質としては、薄片を形成する物質と物理的もしくは化学的性質が異なっていて、母体から除去可能な物質であれば何でもよく、除去方法によって物質は異なる。

除去方法としては焼成、酸またはアルカリま

類及びこれらの混合系が好適に用いうる。

金属化合物ゾルの濃度は金属化合物の種類によっても異なり、特に制限されるものではないが、あまりに希薄すぎると揮散させる分散媒が多くなり、経済的ではない。

一方、濃厚すぎると作業性が低下することもあるので、一般的には2～50重量%程度で用いられる。

なお、水系市販ゾルとして、例えばシリカゾルでは、デュボン社製のルドックス®HS-40、アルミナゾルでは日産化学工業株式会社の商品名でアルミナゾル100等がある。

また有機溶媒分散系としては日産化学工業株式会社の商品名メタノールシリカゾル等が知られている。

これらのゾルの調製法としては、例えばシリカゾルを調製する時には、水ガラスからイオン交換によって作る方法とか、水ガラスを酸で中和する方法とか、水ガラスを電気透析する方法とか、エチルシリケートを加水分解する方法等

たは溶媒による溶解除去等が考えられる。

例えば焼成によって除去する場合とか、溶媒によって除去する場合には除去物質として有機高分子物質が好ましい。

有機高分子物質の例としては、水溶性のポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリエチレングリコール、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ、カルボキシメチルセルロース、でんぷん等が、有機溶媒に溶解する高分子物質の例としては、酢酸ビニル、EVA、ブチルゴム、エチルセルロース、ニトロセルロース、ブタジエンゴム、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリメチルメタクリレート等が挙げられる。

これらは300～1000℃の加熱により、容易に除去できる。

また水、アルコール、芳香族炭化水素等の適当な溶媒に可溶であるので、薄片中より該有機高分子物質のみを溶出するような方法を採用す



るときにも使用できる。

また、酸による溶解の場合は、酸に可溶な金属、金属酸化物、金属水酸化物等の微粒子が適当である。

このような物質の例としては、マグネシウム、カルシウム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、スズ、アルミニウム等の金属類；酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム等のアルカリ土類金属酸化物、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル等の遷移金属酸化物、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化イットリウム等の希土類酸化物、酸化亜鉛等の金属酸化物類；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム等のアルカリ土類金属水酸化物、水酸化鉄、水酸化コバルト、水酸化ニッケル等の遷移金属水酸化物、水酸化ランタン、水酸化セリウム、水酸化イットリウム等の希土類水酸化物、水酸化亜鉛等の金属水酸化物類等が挙げられる。

アルカリによる溶解の場合には、アルカリに

必ずしも限定されるものではないが、一般的には2～50容量%の範囲で、あまり気孔率が低いと多孔質の特徴が出にくく、また気孔率が高いと薄片の強度が低下する。

従って気孔形成用物質の配合量は、多孔質薄片の気孔率、これらの範囲になるように調整される。

また、気孔の大きさは最大でも薄片の厚み以下である必要があり、用途によっても異なるが、厚みの1/2以下が好ましい。

また極端に小さな、例えば0.001μ程度の気孔は、気孔中に香料や薬品を保持させる等の実質的な効果は少ない。

従って、気孔の大きさは一般に0.001μ以上～薄片の厚み（最大5μ）以下であり、好ましくは0.01μ以上～薄片の厚みの1/2（最大2.5μ）以下である。

気孔形成用物質として、微粒子を分散する場合には、この粒子の大きさが空孔の大きさと直接関係してくるので、微粒子の大きさは約0.0

可溶な金属、金属の酸化物、水酸化物の微粒子が適当である。

例えば酸化スズ、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛、水酸化スズ、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛等が挙げられる。

薄片を形成する物質の薄片化原液中の濃度は金属化合物に換算して2重量%～50重量%の範囲に、好ましくは5重量%～30重量%の範囲に調整される。

濃度が2重量%以下であると、あまりに濃度が低くて経済的でなく、また50重量%を超えると著しく高粘度になったり、液がゲル化または沈澱を起しやすくなったりして、作業性が低下する。

気孔形成用物質（薄片形成後除去する物質）の配合量は、多孔質薄片に導入すべき気孔の大きさ、数等により異なり、また気孔形成用物質の薄片化原液への溶解性、分散性によっても上限が規制される。

薄片の気孔率は、その使用目的により異なり、

0.1μ以上、約5μ以下である必要があり、好ましくは約0.01μ以上、約2.5μ以下である。

気孔形成用物質として、高分子物質を薄片化原液に溶解する場合には、その分子量等は、特に制限はなく、孔の大きさは、その高分子物質と薄片化原液の親和性や配合量により、高分子物質の凝集状態等を変化させる事により制御できる。

気孔形成用物質の溶解、または分散方法は通常用いられている方法、すなわち攪拌、加熱による溶解や、超音波やホモジナイザーによる分散等が好適に用いうる。

本発明の実施に際し、気孔形成用物質を溶解及び/または分散した薄片化原液からの薄片の形成方法としては、特にその製造方法を制限されるものではないが、例えば気孔形成用物質として有機高分子を金属アルコキシド溶液に溶解後、米国特許第2,941,895号明細書、特開昭 60-176906号公報等に記載されている如く平滑面上に塗布し、該塗膜を水または水蒸気

によって加水分解物を得ない、金属アルコキシド部分加水分解物をマトリックスとした有機高分子を分散含有する薄膜状物質を得た後、これをスクレーパー等で剝離し空气中で焼成する事によって、金属酸化物の多孔質薄片状物質を得る事が出来る。

更にこれを、再び炭素存在下等の還元性雰囲気中で焼成すれば、主として金属炭化物よりなる多孔質薄片状物質が得られる。

更に焼成を炭素の存在下窒素雰囲気中で焼成すれば主として金属窒化物をマトリックスとした多孔質薄片状物質が得られる。

また、硫酸チタン水溶液にアルカリに可溶な微粒金属化合物を分散して、米国特許第3,018,186号明細書等に表示されているような薄片状物質の製造方法によって微粒金属化合物を分散含有する薄片状酸化チタンを得ることができる。

これをアルカリで処理することによって、多孔質薄片状酸化チタンを得ることができる。

ち、特願昭61-82486号に示すような方法で薄片化しても良い。

このような有機高分子含有金属酸化物薄片を空气中で焼成し、有機高分子を除くことにより、多孔質薄片を得ることができる。

このようにして、多孔質薄片状物質を得ることができる。

このようにして得られた多孔質薄片状物質は次いで特定の形状に調整される。

該形状は用途により一義的ではないが通常平均の厚み約0.1 $\mu$ m～約5 $\mu$ m、好ましくは約0.2 $\mu$ m～約2 $\mu$ m平均の大きさ約1 $\mu$ m～約500 $\mu$ m好ましくは約1 $\mu$ m～約50 $\mu$ mである。

薄片の厚みが約0.1 $\mu$ mより薄いと、機械的強度が低く、実用に耐えない。

厚みが約5 $\mu$ mより厚いと化粧料の適用に際し膚へのつきや、使用時の感触が悪くなる。

薄片の平均の大きさが約1 $\mu$ mより小さいと、薄片の形状を保ちにくく、約500 $\mu$ mを越え

さらに、これを前述と同様に焼成時の雰囲気を変える事によって多孔質薄片状炭化チタンや窒化チタンを得ることもできる。

同様に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール、ポリイミド等の有機高分子を溶媒に溶解して、有機溶媒分散金属酸化物ゾルと混合したものを、公知のドラムフレーカー或いは特願昭61-82486号公報に示されているような方法にならって薄片化することにより、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール、ポリイミド等を含有した金属酸化物薄片を得ることができる。

また、有機高分子を水ガラスや、リン酸アルミニウム溶液のような無機高分子に分散したの

ると、壊れやすくなる。

また、薄片状物質のアスペクト比

$$\left( \text{アスペクト比} = \frac{\text{薄片の平均の大きさ}}{\text{薄片の平均の厚み}} \right)$$

は3以上100以下が好ましい。

アスペクト比が3以下の場合には展延性のような薄片の特徴があまりでず、100以上のときには、機械的に壊れやすくなるので好ましくない。

薄片は一般に分布を持つため、本発明において大きさは平均の大きさ、即ち100個の薄片についての

(薄片の最長さしわたし径+最短さしわたし径) / 2の値の平均値で規定し、厚みも平均の厚み、即ち100個の薄片についての平均値で規定した。

そして、特定の大きさに薄片状物質を調整する方法としては、前記の方法によって得られた薄片状物質を乾式ボールミル、湿式ボールミル、振動ミル、ロールミル、ゼットミル等による粉

砕及び／またはジャイフターやハンマースクリーンのような振動ふるい、スパイラル分級器や水力分級器のような湿式分級法、動式または遠心式の風力分級器のような乾式分級法、あるいは浮遊選鉱法等のような分級工程の1つまた2つ以上を組み合わせる方法等の周知の方法（例えば粉体工学ハンドブック、井伊谷鋼一編集、朝倉書店発行）を採用すればよい。

こうして得られた多孔質薄片状物質は、その気孔中に香料や薬品を保持させる事により、保香剤とか、徐放性外用薬として用いることができ、ファンデーション、白粉、リップスティック、アイシャドー等の化粧品や、湿布、消毒用軟コウ等の外用薬に配合される。

多孔質薄片状物質の化粧品や外用薬への配合割合は、用途によっても異なり一義的ではないが、通常0.1重量%～70重量%、好ましくは0.5重量%～40重量%の範囲で配合される。

薄片状物質が0.1重量%未満の時は、その効果が充分でなく、他方70重量%を越えるとし

ったり感等の使用時の感度が低下する。

更に、本発明において多孔質薄片状物質を配合する場合、分散性、使用性を向上させる目的で通常使用される油脂原料による表面被覆処理、界面活性剤処理或いはステアリン酸亜鉛等の金属石鹸処理等の表面処理を行ってから配合してもよい。

これらの多孔質薄片状物質を化粧品に配合する方法としては、公知の混合方法、即ちヘンシェルミキサー、リボンミキサー、V型ブレンダー等を用いることができる。

#### (発明の効果)

以上詳述した本発明法によれば薄片状物質形成用原液に気孔形成用物質を溶解或いは分散させ、この原液を用いて薄片を形成後、薄片中に溶解或いは分散している物質を焼成や溶解等の方法により除去するという極めて簡単な方法で多孔質薄片状物質の製造を可能としたもので、その産業的価値は頗る大なるものである。

#### (実施例)

以下本発明を実施例により具体的に説明する。

##### 実施例1

シリカゾル（ルドックスHS-40<sup>®</sup>、E. I. du Pont 御製）を、シリカ濃度が20重量%になるように水で希釈し、これにポリエチレングリコール（分子量20000）をシリカに対して20重量%となるように添加溶解して薄片化原料液とした。

これをバットに入れ、直径10cmのロールを室温で、この液に浸漬し、2m/分の周速で回転させた。

次に原液の付着したロール上に、120℃の空気が流速1m/秒であたるように流し液膜の水は除去しロール上にシリカ-ポリエチレングリコールのゲル状フィルムを得た。該フィルムは体積収縮によりひび割れが生じるまで乾燥した後ひび割れにより生じた薄片をスウェーデン鋼製のスクレーパーで掻き取った。

得られた薄片を600℃で焼成して、大きさ10～25μ、厚み2μの薄片状シリカを得た。

走査型電子顕微鏡で得られた薄片を観察したところ、薄片の全面に気孔があり、その大きさは約0.1μ、気孔率約38容量%であった。

##### 実施例2

ブタノール847gにジルコニウムテトラブトキシド1モル（383g）を溶解して均一溶液を作り、そこに水5モル（90g）を混合して、ゾルを作り、さらに平均粒径12nmの微粒シリカ（アエロジル200；日本アエロジル社製）4.0gを超音波分散して原液とした。

これをビーカーに入れ、この液中にスライドガラスを浸漬して、75cm/分の速度で引き上げた。

このスライドガラスをエアバス中で90℃、30分間乾燥し、ガラス上の薄膜に亀裂を生ぜしめ次いでスライドガラス上の薄膜をスクレーパーで掻き落とし薄片とした後、該薄片を900℃で30分間焼成した。

得られた薄片状ジルコニアは厚み0.8μ、大きさ10～30μであった。

この薄片を苛性ソーダの10%水溶液中に30分間浸漬した後に、取り出し、十分に水洗して多孔質ジルコニア薄片を得た。

この薄片を走査型電子顕微鏡により観察した所、気孔の直径は0.02~0.5 $\mu$ で気孔率は約5容量%であった。

#### 実施例3

アルミナゾル（アルミナゾル100：日産化学製）を、アルミナ濃度が10重量%になるように水で希釈し、これにアルギン酸ソーダをアルミナに対して4.2重量%となるように混合溶解して原液とした。

これをビーカーに入れ、スライドガラスをこの液に浸漬後60 $\text{cm}$ /分の速度で引き上げた。

このスライドガラスをエアバス中で90 $^{\circ}$ で、30分間乾燥し、スライドガラス上の薄膜に亀裂を生ぜしめ次いでスライドガラス上の薄膜をスクレーパーで掻き落とし薄片とした後、該薄片を900 $^{\circ}$ で30分間焼成した。

このようにして得られた薄片状アルミナの大

このスライドガラスをエアバス中で90 $^{\circ}$ で、30分間乾燥し、スライドガラス上の薄膜に亀裂を生ぜしめ次いでスライドガラス上の薄膜をスクレーパーで掻き落とし薄片とした後、該薄片を900 $^{\circ}$ で30分間焼成した。

得られた薄片は大きさ8~40 $\mu$ 、厚み約0.5 $\mu$ の薄片状チタニアであった。

この薄片を走査型電子顕微鏡により観察した所、薄片の全面に気孔があり、その大きさは約0.3 $\mu$ 、気孔率は約50容量%であった。

#### 実施例5

チタニウムテトラエトキシドの40重量%エタノール溶液200gに、27gのプロピオン酸と、液中のチタン量100重量部（酸化チタン換算）に対して5重量部の酢酸ビニルを加えて、70 $^{\circ}$ で3時間攪拌混合した後、この液中に洗浄したスライドガラスを浸漬した。

このガラスを50 $\text{cm}$ /分で引き上げた後に、エアバス中で90 $^{\circ}$ で、30分間乾燥後450 $^{\circ}$ で30分間焼成して、平均の大きさ4 $\mu$ m、平

きは8~50 $\mu$ 、厚み約2 $\mu$ であった。

この薄片を走査型電子顕微鏡により観察した所、気孔の直径は約0.1 $\mu$ で気孔率は約15容量%であった。

#### 実施例4

硫酸チタニルと硫酸を混合してチタン濃度0.25モル/l、硫酸濃度0.9モル/lの溶液を作った。

これをよく攪拌しながら、25重量%の苛性ソーダ溶液を添加、pH6になるように調整して24時間攪拌した。

この後、遠心分離水希釈を繰り返して硫酸ナトリウムを除き、チタニア濃度2.8重量%に調整したチタニアゾル液を作った。

更に、これにポリビニルアルコールを24重量部/酸化チタン100重量部の割合に混合溶解して原液とした。

これをビーカーに入れ、この液中にスライドガラスを浸漬して、250 $\text{cm}$ /分の速度で引き上げた。

均の厚み0.3 $\mu$ mの薄片状チタニアを得た。

得られた薄片を走査型電子顕微鏡で観察したところ、薄片の全面に気孔があり、その大きさは約0.1 $\mu$ 、気孔率は約10容量%であった。

#### 実施例6

テトラエチルオルトシリケートの40重量%エタノール溶液に、該溶液中のケイ素の2倍モルのギ酸を加えて、70 $^{\circ}$ で3時間攪拌混合した後、この液中に平均粒径1 $\mu$ mの酸化マグネシウムを液中のシリカに対して20重量%になるように加え、更に増粘剤としてエチルセルロースを液に対して1重量%添加し、超音波混合した。

次にこの液中に洗浄したスライドガラスを浸漬し、75 $\text{cm}$ /分で引き上げた後に、エアバス中で90 $^{\circ}$ で、30分間乾燥して、平均の大きさ100 $\mu$ m、平均の厚み3 $\mu$ mの薄片を得た。

これを450 $^{\circ}$ で30分間焼成して、平均の大きさ60 $\mu$ m、平均の厚み3 $\mu$ mの酸化マグネシウム分散シリカ薄片を得た。

この薄片を塩酸の1%溶液中に30分間浸漬した後に、取り出し、十分に水洗して多孔質シリカ薄片を得た。

この薄片を走査型電子顕微鏡で観察した所、気孔の大きさ約1 $\mu$ m、気孔率は約20容量%であった。

#### 実施例7

四塩化スズ1モル(260g)を、2kgの水に溶解して、これに苛性ソーダ4モル(160g)を1kgの水に溶解したものを滴下して酸化スズのゾルを作り、この後、遠心分離水希釈を繰り返し、更にイオン交換をして塩化ナトリウムを除き、これにカルボキシメチルセルロースを0.9重量部/酸化スズ100重量部の割合に混合溶解して原液とした。

これをビーカーに入れ、スライドガラスをこの液に浸漬後75 $\text{cm}$ /分の速度で引き上げた。

このスライドガラスをエアバス中で90 $^{\circ}$ で、30分間乾燥し、次いでスライドガラス上の薄片をスクレーパーで掻き落とし、該薄片を90

この薄片を苛性ソーダの10%水溶液中に30分間浸漬した後に、取り出し、十分に水洗して平均の厚み1.5 $\mu$ 、平均の大きさ30 $\mu$ の多孔質酸化チタン薄片を得た。

この薄片を走査型電子顕微鏡で観察した所、気孔の大きさは約0.5 $\mu$ 、気孔率は15容量%であった。

#### 実施例9

リンが7重量%、A $\text{L}$ /Pのモル比が3の第一リン酸アルミニウム水溶液100重量部に、ポリビニルアルコールを2重量部の割合になるように混合溶解して原液とした。

これをビーカーに入れ、この液中にスライドガラスを浸漬して、このガラスを50 $\text{cm}$ /分で引き上げた後、エアバス中で90 $^{\circ}$ で、30分間乾燥し、スクレーパーで掻き取って薄片を得た。

次いでこの薄片を300 $^{\circ}$ で30分間焼成した。

このようにして得られた多孔質薄片状リン酸アルミニウムは平均の大きさ150 $\mu$ 、厚さ5

0 $^{\circ}$ で30分間焼成した。

得られた薄片状酸化スズは厚み0.6 $\mu$ 、大きさ5~20 $\mu$ であった。

この薄片を走査型電子顕微鏡で観察した所、気孔の大きさは約0.03 $\mu$ 、気孔率は約5容量%であった。

#### 実施例8

四塩化チタン19g(0.1モル)をメタノール6.4g(0.2モル)と反応させた後に水42gと混合して薄片形成液を調整した。

この液中に平均粒径0.5 $\mu$ mの微粒アルミナ(住友化学製)1.4gを加えて超音波混合し、薄片化原液を作成した。

この液に洗浄したライドガラスを浸漬して、75 $\text{cm}$ /分の速度で引き上げた。

これをエアバス中で120 $^{\circ}$ で、30分間乾燥し薄片を得た。

得られた薄片を300 $^{\circ}$ で、5時間、次いで700 $^{\circ}$ で、2時間焼成して微粒アルミナ分散薄片状酸化チタンを得た。

$\mu$ であった。

この薄片を走査型電子顕微鏡で観察した所、薄片の全面に気孔があり、その大きさは約0.3 $\mu$ 、気孔率は約10容量%であった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**